

THESE
présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY

pour obtenir
le Grade de Docteur en Chimie Physique
(3ème Cycle)

par

Edmond WEISLINGER

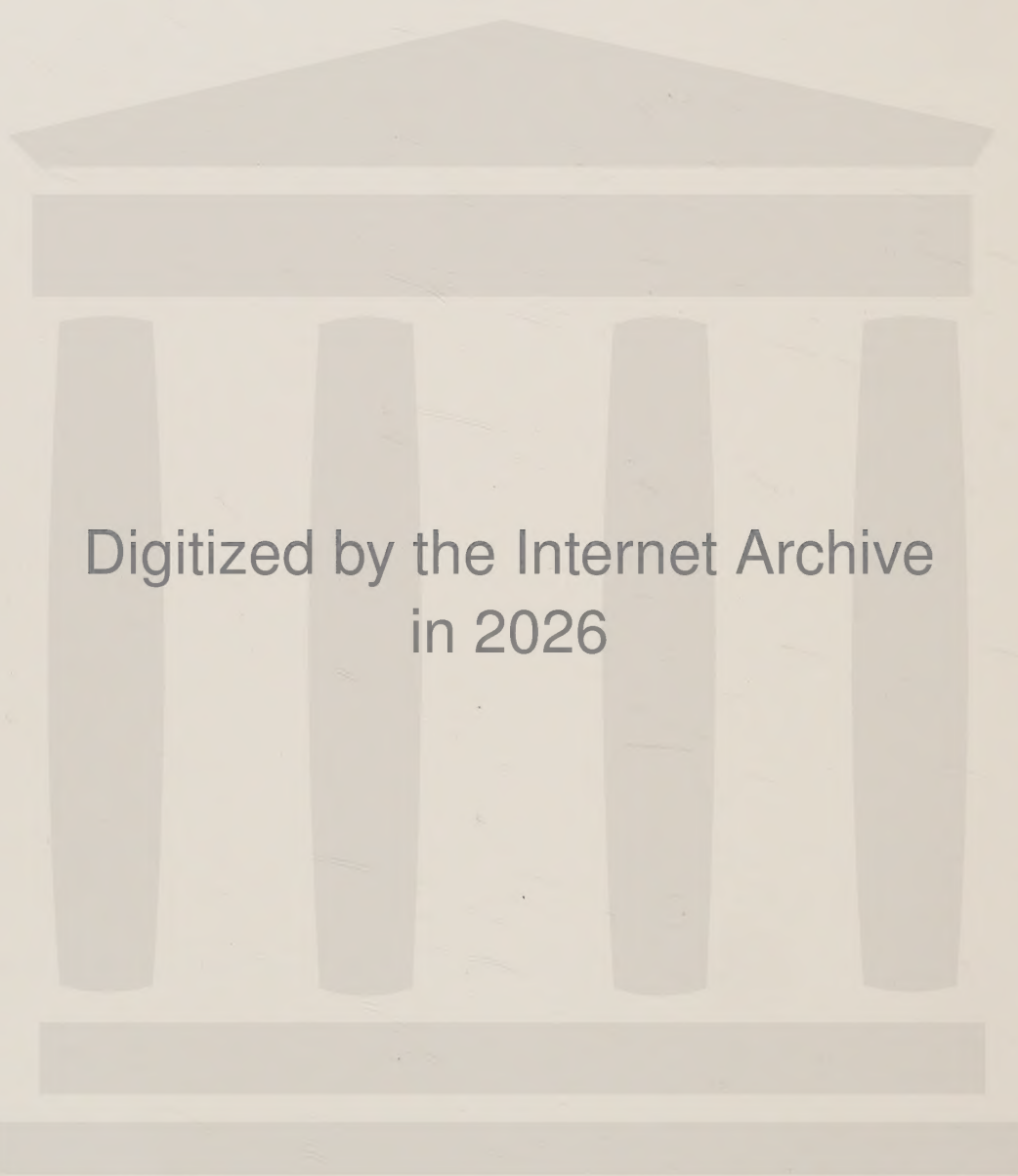
Sujet : Contribution au calcul variationnel des polarisabilités ioniques.

soutenue le 27 Octobre 1958 devant la Commission d'Examen.

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. R. FAIVRE

J. REGNIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0028

Doyen : E. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAIBAU, FALLOT, LAFFITE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREUIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, De MALLEMANN, LONGCHAMSON.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs

MM. CORNUBERT	Chimie Organique	BARRIOL	Chimie Théorique
CHEVALLIER	Physique	N ...	Physique appliquée
URION	Chimie biol.	BIZETTE	Physique
DELSARTE	Analyse sup.	GUILLEN	Electronique
REMY	Zoologie	GIBERT	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	HERVE	Calcul diff. et intégr.
N ...	Chimie minér.	LEGRAS	Mécanique ration.
GUERIN	Chimie ind.	CHAPELLE	Physique
N ...	Math. Appliquées	DAVID	Chimie biol.
VEILLET	Biologie anim.	BOLFA	Minéralogie
N ...	Chimie phys. él.	NICLAUSE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	FAIVRE	Phys. appliquée
WAHL	Chimie organ. ind.		

Maîtres de Conférences

WERNER	Botanique	DUVAL	Chimie
AUBRY	Chimie	SADRAN	Géochimie
FRUHLING	Radiotechnique	CHAPON	Chimie biol.
GAYET	Physiologie	HADNI	Physique
COMOLET	Mécan. phys.	ROIZEN	Physique
MANGENOT	Phytopathologie	HILLY	Géologie de la Lorr.
LIONS	M. M. P.	MALAPRADE	Chimie
GARNIER	Agronomie	REGNIER	Chimie minér.
BRUHAT	Maths. gén.	LE GOFF	Génie Chim.
COPPENS	Radiogéologie	KERN	Minér.
WEPPE	Minér. appl.	BERNARD	Géologie
LHEMURSIAUX	Phys. appl.	ARAGNOL	M. P. C.

Secrétaire : M. LAPOINTE

Université de Nancy

Faculté des Sciences

THESE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY

pour obtenir

Le Grade de Docteur en Chimie Physique
(3ème Cycle)

par

Edmond WEISLINGER

Licencié ès Sciences Mathématiques

Licencié ès Sciences Physique

Diplômé d'Etudes Supérieures de Physique

Assistant à l'E.N.S.M.I.M. de Nancy

Sujet : Contribution au calcul variationnel des polarisabilités ioniques.

soutenue, le 27 Octobre 1958 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : MM. R. FAIVRE
J. REGNIER

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Troisième Cycle de Chimie Physique Structurale de la Faculté des Sciences de NANCY.

Nous exprimons notre plus profonde reconnaissance à Monsieur Jean BARRIOL, Professeur à la Faculté des Sciences de NANCY, d'avoir dirigé l'ensemble de ce travail.

Nous prions également Monsieur J. CHAPELLE, Professeur à la Faculté des Sciences de NANCY, de recevoir nos sincères remerciements pour avoir bien voulu mettre à notre disposition la machine à calculer grâce à laquelle les calculs numériques ont été effectués.

Monsieur Jean BARRIOL a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de thèse ; nous le prions d'agréer tous nos remerciements ainsi que Monsieur R. FAIVRE et Monsieur J. REGNIER.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	4
CHAPITRE I METHODE DE CALCUL DES POLARISABILITES	5
Fonctions perturbées du type I	7
Fonctions perturbées du type II	10
Fonctions perturbées du type III	13
CHAPITRE II APPLICATION AU CALCUL DES POLARISABILITES D'IONS AYANT UNE STRUCTURE ELECTRONIQUE DEFINIE	17
1°) Ions ayant la structure électronique de l'hélium	17
2°) Ions ayant la structure électronique du sodium	21
a) Atomes réduits à leur couche périphérique L	22
b) Couche K et L saturée, problème à dix électrons	27
c) Estimation de la contribution à la polarisabilité par les élec- trons de la couche interne	28
3°) Ions ayant la structure électronique de l'argon	29
a) Atomes réduits à leur couche périphérique M	30
b) Polarisation de l'argon comprenant 16 électrons sur les couches L et M	33
c) Estimation de la contribution à la polarisabilité par les électrons de la couche interne	34
CONCLUSIONS	37
BIBLIOGRAPHIE	44
ANNEXE.	
Table d'intégrales utilisées	A. 1-A. 7
Approximation de SLATER, fonctions d'onde, coefficients écran A. 8-A. 9	
Intégrales de la couche K	A. 10
Intégrales de la couche L	A. 11
Intégrales de la couche M	A. 12
Intégrales de mélange couche K-L	A. 13
couche K-M	A. 14
couche L-M	A. 15
Formules opérationnelles	A. 16-A. 23
Intégrales du type $P(x) = (P(x)\psi_0, D^n \psi_0) = \int P(x)\psi_0 D^n \psi_0 dx$	A. 24-A. 46
Intégrales de normalisation et intégrales d'énergie	
Fonctions d'onde du type 3. I	A. 47-A. 49
Fonctions d'onde du type 3. II	A. 50-A. 52
Fonctions d'onde du type 3. III	A. 53-A. 55

INTRODUCTION

La détermination de la polarisabilité des ions et des atomes est un problème important tant du point de vue pratique que théorique, et qui a fait l'objet de nombreux travaux, sans que l'on puisse cependant considérer comme définitifs les résultats acquis.

En ce qui concerne les ions, les déterminations expérimentales sont effectuées sur les cristaux ioniques qui groupent deux types d'ions, et la contribution de chacun d'eux ne peut être évaluée qu'au prix de l'introduction de raisonnements assez voisins de ceux que l'on utilise dans le problème connexe de la détermination des rayons ioniques. Nous rassemblons, ci-dessous, les principales indications bibliographiques sur ce problème.

R. M. STERNHEIMER⁽²⁸⁾, E. G. WIKNER et T. P. DAS⁽³⁴⁾ ont fait le point des résultats expérimentaux et théoriques.

BORN et HEISENBERG⁽⁷⁾ ainsi que MAYER & MAYER⁽²²⁾ ont déterminé les polarisabilités à partir des données spectroscopiques en utilisant la correction de RYDBERG-RITZ pour les séries spectrales.

FAJANS et JOOS⁽¹³⁾ et HEYDWEILER⁽¹⁷⁾ ont calculé les polarisabilités à partir de l'indice de réfraction de solutions.

Enfin TESSMANN, KAHN et SHOOLEY⁽³⁰⁾ ont obtenu des polarisabilités ioniques à partir de l'indice de réfraction des cristaux contenant ces ions.

WIKNER et DAS⁽³⁴⁾ reprochent aux données de TESSMANN, KAHN et SHOOLEY^K de ne pas tenir compte de l'eau d'hydratation entourant les ions dans les cristaux et de la possibilité de liaison covalente entre cations et anions, de sorte que ces ions ne peuvent plus être considérés comme étant libres.

A cet égard, la chimie classique à partir de données expérimentales, ne peut donner les données classiques à partir de considérations purement théoriques.

L. PAULING⁽²⁵⁾, EPSTEIN⁽¹¹⁾ et WALLER⁽³²⁾ ont donné des valeurs numériques pour α dans la cas où les électrons sont représentés par des fonctions d'onde hydrogénoïdes, mais cette approximation n'est plus valable dans le cas des ions plus lourds. BUCKINGHAM⁽⁸⁾ a relié α aux valeurs moyennes de r^2 où r représente la distance noyau-électrons. Ces valeurs ont été obtenues par un procédé variationnel en utilisant des fonctions d'ondes à un paramètre fixées à l'avance. HASSKE⁽¹⁶⁾ et TANASOFT⁽¹⁾ ont également utilisé une méthode variationnelle, mais ont choisi les fonctions d'ondes de HILLERAAS⁽¹²⁾ pour représenter l'état fondamental de l'ion et à partir de celles, ils ont construit une fonction d'onde représentant l'état perturbé. R. M. SILVERMEYER⁽²⁶⁾,⁽²⁰⁾ est parti des fonctions d'onde de HARTREE-FOCK pour représenter l'état non perturbé et les fonctions d'onde de LOWPIN⁽²¹⁾ pour représenter l'état perturbé, puis il a repris ses calculs en résolvant numériquement l'équation de SCHRODINGER du premier ordre, en présence d'un champ électrique. WICKNER et DAS⁽³⁴⁾ ont aussi utilisé une méthode variationnelle, mais les fonctions d'onde de départ sont celles de GREEN, MULDER, LEWIS et WOLL⁽¹²⁾.

Il faut encore signaler des méthodes semi-empiriques comme celles de KIRKWOOD⁽¹⁹⁾, KOPPE⁽²⁰⁾ et VINTH⁽³¹⁾ et aussi le travail de A. DALGARNO et J. T. LEWIS⁽¹⁰⁾ qui obtient les polarisabilités des ions à partir de la valeur expérimentale de la polarisabilité du gaz rare ayant même structure électronique que l'ion examiné.

A la suite de ces différents travaux, nous nous proposons de reprendre le calcul des polarisabilités des ions et des atomes à l'aide de la mécanique quantique et en utilisant une nouvelle méthode d'approximation.

Dans son état normal, un atome possède l'énergie E_0 qui est valeur propre de l'hamiltonien H_0 , soit :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

où ψ_0 représente la fonction d'onde normalisée d'énergie E_0 qui est l'état normal.

L'établissement du champ électrique f dirigé suivant l'axe Ox produit une polarisation électrique due au déplacement des électrons entourant le noyau. L'énergie de l'atome est modifiée et l'on peut écrire en première approximation, cette nouvelle énergie sous la forme

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \alpha f^2$$

α est la polarisabilité de l'atome et l'on se propose de la calculer par une méthode variationnelle utilisant la forme approchée des fonctions d'ondes de l'état perturbé, proposée dans un travail antérieur de J. BARRIOL et J. REGNIER⁽²⁾ et nous étendrons cette approximation

Nous n'avons examiné les polarisabilités que des atomes et ions ayant des couches électroniques saturées, à savoir :

- couche K saturée : He , Li⁺ , Be⁺⁺
- couches K et L saturées : O⁼⁼ , F⁻ , Ne , Na⁺ , Mg⁺⁺
- couches K , L et M saturées : S⁼⁼ , Cl⁻ , A , K⁺ , Ca⁺⁺

Il est possible d'examiner le cas de tous les autres atomes ou ions et même les molécules en choisissant convenablement les fonctions d'onde de l'état normal. Le but de ce travail n'est pas de donner les polarisabilités de tous les atomes et des ions, mais de construire des fonctions d'onde de l'état perturbé à partir des fonctions d'onde de l'état normal en vue d'obtenir un résultat en accord avec les résultats expérimentaux déjà connus dans certains cas.

Partant des fonctions d'onde représentant l'état normal de l'atome données par SLATER⁽²⁷⁾ et dont nous discuterons la valeur dans le cas présent, nous examinerons trois types de fonctions d'onde représentant l'état perturbé, et nous procéderons à une étude comparative qui nous amènera

3. EXEMPLE DE L'ION He^+

$$\psi = \left[A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{\nu} x_i + A_2 \left(\sum_{i=1}^{\nu} x_i^2 \right) + A_3 \sum_{i \neq j}^{\nu} x_i x_j + A_4 \sum_{i \neq j \neq k}^{\nu} x_i x_j x_k \right] \psi_0$$

$$\text{II} \quad \psi = \left[A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{\nu} x_i + A_2 \left(\sum_{i=1}^{\nu} x_i^2 \right) + A_3 \sum_{i \neq j}^{\nu} x_i x_j + A_4 \sum_{i \neq j \neq k}^{\nu} x_i x_j x_k \right] \psi_0$$

$$\text{III} \quad \psi = \left[A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{\nu} x_i + A_2 \sum_{i=1}^{\nu} x_i^3 + \dots + A_r \sum_{i=1}^{\nu} x_i^{2r-1} \right] \psi_0$$

avec $X = \sum_{i=1}^{\nu} x_i$, la somme X étant effectuée sur les coordonnées x_i des ν électrons de l'ion considéré.

Le choix I correspondant aux relations (2), n'exige cependant aucune raison de faire jouer un rôle particulier à la somme des coordonnées électroniques, ce qui nous a conduit à chercher une forme plus générale du polynôme (3.1). La complication des calculs qui s'ensuit, nous a conduit à nous limiter à un degré de ce polynôme égal à trois (fonctions du type II), mais les résultats obtenus nous ont fait remarquer que l'on obtiendrait un résultat plus satisfaisant en remplaçant le type II par (III) et c'est ainsi que la plupart des calculs ont été effectués. En outre, cette forme permet des calculs pratiquement plus simples que dans le cas de (I), et conduit à des niveaux d'énergie plus profonds, ce qui est un indice d'une approximation meilleure. Nous allons donner quelques détails sur la marche générale des calculs en utilisant tout d'abord la forme (I).

Chapitre I

METHODES de CALCUL des POLARISABILITES

Nous avons déjà écrit l'équation des ondes pour l'ion dans son état normal sous la forme habituelle :

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

et nous nous proposons de calculer l'énergie nouvelle de l'ion lorsqu'il est placé dans un champ électrique E que nous supposons dirigé suivant l'axe Ox. L'hamiltonien subit alors une perturbation et prend la forme :

$$H = H_0 - e f X,$$

avec
$$X = \sum_i x_i$$

la somme définissant X étant effectuée sur les coordonnées x_i des N électrons de l'ion considéré. La fonction d'onde ψ qui représente la distribution électronique après établissement du champ, peut être toujours mise sous la forme

$$\psi = a_0 \psi_0 + \psi_1$$

en introduisant une fonction ψ_1 orthogonale à ψ_0 . La méthode variationnelle consiste à partir d'une telle famille de fonctions ψ_0 dépendant de un ou plusieurs

paramètres. L'énergie moyenne dans l'état défini par Ψ supposée normée, est donnée par l'expression :

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

L'énergie E est donc une fonction des paramètres qui caractérisent Ψ et l'on doit ajuster ces paramètres de façon à satisfaire au minimum de E . On obtient ainsi une approximation dont la valeur dépend du choix plus ou moins heureux de la famille de fonctions Ψ considérée. Dans le cas d'un ion monoatomique, que nous allons traiter, ce choix peut être un peu orienté par quelques considérations de symétrie. L'ion demeure en effet inchangé lors de toute symétrie par rapport à son centre (inversion) et il en résulte que les fonctions Ψ se classent nécessairement en l'une ou l'autre des deux catégories, paires (g) ou impaires (u), suivant leur comportement lors de l'inversion. Les mêmes considérations de symétrie montrent que la fonction Ψ introduite dans (6) doit posséder un caractère d'inversion défini (g ou u) opposé à celui de Ψ_0 .

Les calculs que nous allons entreprendre ici correspondent à un choix particulier de la fonction Ψ que nous prendrons du type

$$\Psi = P(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi_0$$

où P représente un polynôme par rapport aux coordonnées x_i des N électrons de l'ion considéré. La condition de symétrie de la fonction Ψ exige bien entendu que le polynôme P comprenne exclusivement des monômes de degré impair. L'intérêt d'un tel choix apparaît⁽²⁾ lorsqu'on procède au calcul de l'énergie E par (7), et l'on peut remarquer que ce calcul s'effectue alors rigoureusement sans avoir à expliciter l'hamiltonien H . La méthode permet ainsi de tenir compte implicitement des interactions électroniques dans la fonction d'onde perturbée avec la même approximation où l'on en tient compte dans la fonction de départ, par un choix judicieux des coefficients d'écran.

Ceci posé, le calcul classique des perturbations de l'effet STARK donne la valeur de l'énergie de l'ion perturbé sous la forme

$$E = E_0 + u_1 r + u_2 r^2 + \dots$$

Dans le cas où nous considérons des molécules aux petites, le coefficient u_1 qui représente la composante linéaire l'est en fait le coefficient u_1 résiduel, car on se le rappelle, il peut être pris sous la forme $u_1 = \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dr^2}$ à partir que l'énergie a été (il faut) développée autour (1)

$$E = E_0 + u_1 r + u_2 r^2 + \dots$$

On peut alors se demander si l'expression de l'énergie de l'ion perturbé est

ou si elle est donnée par une autre expression. Nous allons maintenant nous occuper de la fonction d'onde de l'état perturbé.

Nous devons nous rappeler que

$$\Psi = \left[\psi_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{u_n}{E_0 - E_n} \psi_n \right] \Psi$$

$$\left| \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=0} = \frac{E_0 - E_n}{E_0 - E_n} \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial r} \right|_{r=0}$$

cités en Annexe. Nous y renvoyons le lecteur pour les détails pour tous les autres détails de calculs, de façon à ce que vous puissiez faire ces calculs sans difficultés, mais avec.

polarisabilité α pour $f = 0$, nous pouvons alors faire cette simplification dans tous les autres éléments du déterminant, ce qui conduit à une équation mise en forme de la façon suivante :

$$(4) \quad \begin{vmatrix} \frac{\alpha_0 \omega^2}{4} & \overline{x^0} & \overline{x^2} & \overline{x^4} & \overline{x^6} & \dots \\ \overline{x^0} & -1 & \overline{x^2} & \overline{x^4} & \overline{x^6} & \dots \\ \overline{x^2} & -\overline{x^0} & -3\overline{x^2} & -5\overline{x^4} & -7\overline{x^6} & \dots \\ \overline{x^4} & -\overline{x^2} & -5\overline{x^4} & -13\overline{x^6} & -21\overline{x^8} & \dots \\ \overline{x^6} & -\overline{x^4} & -7\overline{x^6} & -21\overline{x^8} & -49\overline{x^{10}} & \dots \end{vmatrix} = 0$$

On se rappelle que les puissances $\overline{x^0}, \overline{x^2}, \overline{x^4}, \overline{x^6}, \overline{x^8}, \dots$ sont des fonctions de ω et α et que les puissances $\overline{x^0}, \overline{x^2}, \overline{x^4}, \overline{x^6}, \overline{x^8}, \dots$ sont des fonctions de ω et α .

$$(5) \quad \frac{\alpha_0 \omega^2}{4} = \overline{x^0} = 1$$

Les deux approximations suivantes ($r = 2$ et $r = 4$) sont aussi

$$(6) \quad \frac{\alpha_0 \omega^2}{4} \left[\overline{x^2} - \overline{x^4} \right] = \overline{x^2} \left[(\overline{x^2})^2 - \overline{x^4} \right]$$

$$(7) \quad \frac{\alpha_0 \omega^2}{4} \Delta_C = \overline{x^2} \Delta_2 + \overline{x^4} \Delta_4 + \overline{x^6} \Delta_6$$

avec

$$\Delta_C = \overline{X^4 X^8} + 2 \overline{X^2 X^4 X^6} - (\overline{X^4})^3 - (\overline{X^6})^2 - (\overline{X^2})^2 \overline{X^4}$$

$$\Delta_{X^2} = 10 \overline{X^2 X^4 X^8} + 2 (\overline{X^4})^2 \overline{X^6} - 12 (\overline{X^6})^2 \overline{X^2}$$

$$\Delta_{X^4} = 16 (\overline{X^2})^2 \overline{X^8} - 3 (\overline{X^4})^3 - 3 (\overline{X^6})^2 - 18 \overline{X^2 X^4 X^6} - 5 \overline{X^4 X^8}$$

$$\Delta_{X^6} = 12 (\overline{X^2})^2 \overline{X^6} - 10 \overline{X^2} (\overline{X^4})^2 - 2 \overline{X^4 X^6}$$

Il est difficile de se faire une idée de la convergence de ces approximations successives et l'on a évalué pas les intégrales $\overline{X^{2k}}$, ce qui conduit à préciser les structures électroniques étudiées et fera l'objet du chapitre suivant. Nous allons rester encore dans l'exposé général des méthodes de calcul et aborder les fonctions d'onde du type II.

FONCTIONS PERTURBÉES DU TYPE II

Les calculs relatifs à ce type de fonctions d'onde sont assez pénibles et nous avons dû limiter le nombre de paramètres à quatre.

La fonction ψ_c étant connue, il faut aussi connaître ψ , de sorte que d'après (A.50)

$$\int \psi^* \psi d\Omega = 1 \Rightarrow \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j} + A_1^2 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i^2 x_j^2} + A_2^2 \sum_{i,j,p,q}^2 \overline{x_i x_j x_p x_q} + A_3^2 \sum_{i,j,p,q,r}^2 \overline{x_i x_j x_p x_q x_r x_r}$$

$$+ A_4 A_1 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i^2 x_j^2} + A_4 A_2 \sum_{i,j,p,q}^2 \overline{x_i^2 x_j^2 x_p x_q} + A_4 A_3 \sum_{i,j,p,q,r}^2 \overline{x_i x_j x_p x_q x_r^2}$$

$$+ A_4 A_3 A_1 \sum_{i,j,p,q,r}^2 \overline{x_i^2 x_j^2 x_p x_q x_r^2} + A_4 A_3 A_2 \sum_{i,j,p,q,r}^2 \overline{x_i x_j x_p x_q x_r^2 x_r^2} = 1$$

On a aussi l'intégration $\int_{\mathbb{R}^p} \psi^2 \psi dx = \overline{\psi(x)}$
 pour des valeurs de ψ admissibles, les intégrales du type

$$\int_{\mathbb{R}^p} \psi^2 \psi dx = \overline{\psi(x)}$$

sont nulles chaque fois que $n_1 + n_2 + \dots + n_p = 2k + 1$ où k est un nombre entier, de même que $n_1, \dots, n_p$.

Il nous reste encore à calculer l'élément α par rapport à la relation (1) en tenant compte de l'expression (5) de l'hamiltonien. Les calculs sont faits en annexe (A.51) et (A.52) et nous ne donnons que le résultat :

$$\begin{aligned} \alpha &= \left\{ \psi^2 \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right\} = \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] + \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] \\ &= \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] + \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] \\ &= \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] + \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] \\ &= \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] + \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] \\ &= \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] + \left[\psi \left(1 + \sum_{i=1}^p \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi \right] \end{aligned}$$

$$-2ef \left[A_0 A_1 \sum_{i,j} \overline{x_i x_j} + A_0 A_2 \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j} + A_0 A_3 \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j x_j} + A_0 A_4 \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j x_j x_j} \right]$$

Nous introduisons encore un multiplicateur de LAGRANGE λ pour écrire que l'énergie est minima, compte tenu de la relation de normalisation. Nous obtenons ainsi un système de cinq équations linéaires et homogènes où les cinq inconnues sont les paramètres A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 . La condition de compatibilité de ce système d'équations s'obtient encore en écrivant que le déterminant des coefficients des inconnues A_j est nul, ce qui conduit à une équation en λ dont la plus grande racine en valeur absolue, fournit la variation d'énergie cherchée : $E - E_0$. La relation (2) permet encore de prévoir que λ doit être de la forme $-\frac{\alpha}{2} f^2$, ce qui permet de diviser le déterminant par f^2 , et de faire ensuite $f = 0$ dans le déterminant ainsi obtenu, car seule la polarisabilité limite à champ nul nous intéresse. Le déterminant fournissant alors la polarisabilité, se met finalement sous la forme :

$$\begin{vmatrix} a_{ij} \end{vmatrix} = 0$$

avec :

$$a_{11} = -\frac{9}{4} A_0$$

$$a_{22} = -9$$

$$a_{33} = -9 \sum_{i=1}^2 \overline{x_i^4}$$

$$a_{44} = -9(\nu-1) \sum_{i=1}^2 \overline{x_i^4} - 9(\nu+2) \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j^2} + \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j} - 8 \sum_{i,j,k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{55} = -9(\nu-4) \sum_{i,j,k} \overline{x_i x_j x_k x_m} - 36(\nu-3) \sum_{i,j,k} \overline{x_i^2 x_j x_k} - 18(\nu-2) \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i,j} \overline{x_i x_j} + \sum_{i=1}^2 \overline{x_i^2}$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j} + \sum_{i=1}^2 \overline{x_i^4}$$

$$a_{14} = a_{41} = \sum_{i,j,k} \overline{x_i^2 x_j x_k} + \sum_{i,j} \overline{x_i^3 x_j} + \sum_{i,j} \overline{x_i^2 x_j^2}$$

$$a_{15} = a_{51} = \sum_{i,j,k} \overline{x_i x_j x_k x_m} + 3 \sum_{i,j,k} \overline{x_i^2 x_j x_k}$$

$$a_{23} = a_{32} = -\frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

$$a_{24} = a_{42} = (N-1) \sum_{i=1}^3 x_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

$$a_{25} = a_{52} = -\frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

$$a_{34} = a_{43} = -\frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

$$a_{35} = a_{53} = -\frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

$$a_{45} = a_{54} = -\frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2 - \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

En se limitant à un seul paramètre, on retrouve bien entendu la relation (13). Les autres approximations ne seront données que dans le chapitre suivant quand nous rendrons les algorithmes statistiques des tests examinés et nous comparerons alors les différents résultats d'après les résultats obtenus.

FONCTIONS CARACTÉRIQUES DU TYPE III

Les résultats relatifs à ce type de fonction sont les suivants : nous rappelons la forme de la fonction caractéristique de la norme de cet échantillon de n observations : 3

$$\Psi = \left[\lambda_0 + \lambda_1 \sum_{i=1}^n x_i + \lambda_2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + \dots + \lambda_p \sum_{i=1}^n x_i^{2p-1} \right] \Psi_0$$

avec :

$$\lambda_j = \sum_{i=1}^n \lambda_{ij} \sum_{i=1}^n x_i^{2j-1}$$

pouvons simplifier le déterminant en faisant, après division par $(\epsilon^2, i = 0$ dans tous les termes. Nous sommes ainsi conduits au déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix}
 -\frac{\alpha_{20}}{\epsilon} & \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j} & \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j^2} & \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j^3} \\
 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j} & 9 & -3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i^2} & 3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^2} \\
 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j^2} & 3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^2} & -3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^4} & 3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^6} \\
 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j^3} & 3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^4} & -3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^6} & -3 \sum_{i,j}^2 \overline{x_j^8}
 \end{vmatrix} = 0$$

On retrouve encore ici la première approximation (15)

La deuxième approximation ($r = 2$) donne la polarisabilité suivante :

$$\frac{\alpha_{20}}{\epsilon} \left[9 \sum_{i,j}^2 \overline{x_i^4} - \left(\sum_{i,j}^2 \overline{x_i^2} \right)^2 \right] + \frac{\sum_{i,j}^2 \overline{x_i^2} \left(\sum_{i,j}^2 \overline{x_j^2} \right)}{9 \left(\sum_{i,j}^2 \overline{x_i x_j} \right)^2}$$

Les approximations suivantes ont des expressions un peu plus compliquées analogues à (17) et nous ne les expliciterons pas. Notons encore que la deuxième approximation (27) est commune avec la deuxième approximation de la fonction d'onde du type II, ce qui se retrouve bien sur le déterminant (22) en le limitant au troisième ordre.

Nous allons maintenant appliquer ces généralités à des ions de structure électronique bien déterminée, de façon à se faire une idée de la convergence des approximations successives données par les trois types de fonctions d'onde. Les formules obtenues peuvent s'appliquer à tous les ions et même aux molécules, pourvu qu'ils aient un état de symétrie satisfaisant les conditions (20).

Chapitre II

APPLICATION AU CALCUL DES POLARISABILITES D'IONS
AYANT UNE STRUCTURE ELECTRONIQUE DEFEUE1) Ions ayant la structure électronique de l'Helium.

Nous utilisons les notations usuelles pour écrire la fonction d'onde de l'état normal et nous précisons au par la notation suivante :

Soit z^* le numéro atomique apparent, c'est-à-dire le numéro atomique attribué à l'ion, en tenant compte de l'effet écran des autres électrons sur celui envisagé. Nous poserons :

$$28 \quad \gamma_1 = z^*/a_0$$

soit γ_1 une fonction de z^* et a_0 la constante usuelle de l'atome d'hydrogène. Cette fonction d'onde est prise sous la forme :

$$29 \quad 1s = C e^{-\gamma_1 r}$$

où C est une constante de normalisation. Nous introduisons ensuite les fonctions de spin α et β pour orthogonaliser les fonctions d'onde relatives à chacun des deux électrons et l'opérateur d'antisymétrisation A qui consiste à bâtir un déterminant à partir des fonctions d'onde de chaque électron, de façon que la fonction d'onde ψ_0 qui représente l'ion dans son état normal, soit antisymétrique.

La fonction d'onde de l'état normal s'écrit par conséquent :

$$30 \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} A \ 1s \ \alpha \ (1) \ 1s \ \beta \ (2)$$

et la fonction d'onde de l'état perturbé s'en déduit selon la relation (3.1)

Nous aurons donc cherché à calculer les intégrales de développement (18) calculé qui ont été faits en dernier (5 - 30) et dont le résultat est le suivant :

$$31 \quad \overline{x^2} = 2/\gamma_1^2 \quad \overline{x^4} = 15/\gamma_1^4 \quad \overline{x^6} = 225/\gamma_1^6 \quad \overline{x^8} = 6512,5/\gamma_1^8$$

Ecrivons la suite des valeurs de la polarisabilité α correspondant aux approximations successives, en rappelant dans chacun des cas, la forme de la fonction perturbée :

$$\psi = (A_0 + A_1 x) \psi_0 \quad \alpha'_1 = 2 A_1^2 / \gamma_1^2$$

$$22 \quad \psi = (A_0 + A_1 x + A_2 x^3) \psi_0 \quad \alpha'_2 = 8,1818 A_2^2 / \gamma_1^2$$

$$\psi = (A_0 + A_1 x + A_2 x^3 + A_3 x^5) \psi_0 \quad \alpha'_3 = 8,1870 A_3^2 / \gamma_1^2$$

La convergence apparaît comme très rapide, et il ne semble pas y avoir intérêt à calculer d'autres termes dans le développement. Pour confirmer ces résultats avec l'expérience, il faut se donner le valeur de α^0 . Nous adoptons la valeur 1,72 proposée par FLEISCHER par SLATER(17), nous obtenons les trois valeurs suivantes :

$$33 \quad \alpha'_1 = 2,1817 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 ; \alpha'_2 = 0,1452 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 ; \alpha'_3 = 0,1435 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

La valeur expérimentale correspondante est $0,2056 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. La calcul conduit donc avec une énergie $E = E_0 - \frac{\alpha}{2} f^2$ supérieure à la valeur exacte puisque la polarisabilité calculée est plus faible que la polarisabilité expérimentale. Ceci est un résultat normal pour une méthode variationnelle. La convergence des approximations (18) laisse cependant espérer un meilleur accord et il se pourrait que cet écart ne soit pas entièrement imputable au choix de la fonction perturbée mais plutôt au fait que le calcul bien connu de l'approximation de SLATER(17), dans laquelle les coefficients d'écran sont déterminés

par des conditions électrostatiques et l'on trouve alors, en tenant compte du rapportement de l'assymétrie du voisinage du noyau. Au contraire, l'angle d'un champ électrique est vraisemblablement perpendiculaire dans les parties les plus reculées de l'orbitale (ce qui se manifeste par l'interposition des intégrales $X^2 - X^2$) pour lesquelles l'effet de van der Waals est le moins prononcé, est plus important que dans la zone moyenne. Nous avons du reste déjà fait remarquer que l'approximation obtenue dépend du choix plus ou moins lointain de la longueur d'onde considérée. C'est pourquoi nous nous proposons, dans les applications qui vont suivre, de choisir en première approximation une valeur qui permette de reproduire exactement la valeur expérimentale de la polarisabilité du gaz rare au moyen des équations (12). C'est ainsi qu'en partant de la valeur expérimentale $\alpha = 2,516 \cdot 10^{-24}$ cm³ on prendra $z^2(\text{He}) = 1,3624$ au lieu de 1,30 pour passer à partir de $\alpha_1^0 = 8,1679 \cdot 10^{-24}$ cm³ la valeur $z = 2,016 \cdot 10^{-24}$ et on aura de même pour les valeurs de α_1^0 et α_2^0 et pour toutes $z^2(\text{He}) = 1,3624$ et $z^2(\text{He}) = 1,3624$. Les valeurs numériques de ces intégrales par la méthode (14) sont d'ailleurs en très bon accord avec les valeurs indiquées par d'autres auteurs. D'après (14) pour la valeur 1,4892 et 1,0021 de α_1^0 et α_2^0 on trouve les valeurs 1,4892 et 1,0021. Nous pourrions aussi donner la liste de ces valeurs sur les valeurs de α_1^0 et α_2^0 ainsi obtenues. Les ions Li^+ et Be^{++} ayant des symboles électroniques de $1s^2$ et $1s^2$ sont donc équivalents à l'atome d'hydrogène et on obtient ainsi :

$$z_1^2(\text{Li}^+) = 2,9121 \quad \text{et} \quad z_2^2(\text{Be}^{++}) = 3,5624$$

et des valeurs analogues pour α_1^0 et α_2^0 . Les trois premières approximations pour ces deux ions, s'écrivent en définitive :

	$10^{24} \alpha_1^0 (\text{cm}^3)$	$10^{24} \alpha_2^0 (\text{cm}^3)$	$10^{24} \alpha_3^0 (\text{cm}^3)$
Li^+	2,9121	0,028136	0,028136
Be^{++}	3,5624	0,007531	0,007531

fonction d'onde de l'atome d'hydrogène. On trouve donc une fonction d'onde de l'atome d'hydrogène de type I, mais comme le nombre des termes est limité à deux, les fonctions de type II et III correspondent à des séries infinies. Le nombre d'électrons doit être supérieur ou égal à 2 pour pouvoir considérer les configurations de type $1s^2 2s^1$ et la somme $\sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \dots$ conduit à des intégrales simples.

Nous partons donc toujours de la même fonction d'onde de l'atome d'hydrogène (30) et pour obtenir les intégrales nécessaires, nous utilisons la relation (2.56) et permettant de développer le déterminant (26) :

$$\mathcal{D} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \mathcal{D}_1 & \mathcal{D}_2 & \dots & \mathcal{D}_N \\ \mathcal{D}_2 & \mathcal{D}_3 & \dots & \mathcal{D}_{N+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{D}_N & \mathcal{D}_{N+1} & \dots & \mathcal{D}_{2N-1} \end{vmatrix}$$

En rappelant dans chaque cas la forme de la fonction d'onde, la suite des valeurs de la polarisabilité α par rapport aux électrons s'écrit :

$$\alpha_1 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24}$$

$$\alpha_2 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24}$$

$$\alpha_3 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} + 0.25 \times 10^{-24}$$

$$\alpha_4 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} + 0.25 \times 10^{-24}$$

$$\alpha_5 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} + 0.25 \times 10^{-24} + 0.35 \times 10^{-24}$$

$$\alpha_6 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} + 0.25 \times 10^{-24} + 0.35 \times 10^{-24}$$

La convergence est encore très rapide mais on voit que dans les relations (32). Adoptons encore la valeur $z = 1.75$ proposée par G. E. F. A. (31) pour l'hélium et donnons les valeurs correspondantes de la polarisabilité :

$$\alpha_1 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} \quad \alpha_2 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} \quad \alpha_3 = 1.02 + 0.15 \times 10^{-24} + 0.25 \times 10^{-24}$$

Les valeurs sont encore trop faibles par rapport à la valeur expérimentale $0.36 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ et nous adaptons les valeurs du numéro d'onde z pour l'hélium à la valeur expérimentale, en partant des

La comparaison des trois méthodes se fait aisément dans ce cas. En général la convergence est très rapide, ce qui nous porte à croire que la fonction d'onde de l'état perturbé est bonne. Les calculs les plus simples se font au moyen de la fonction d'onde du type III et nous verrons que pour d'autres raisons encore, nous reviendrons surtout ce type de fonction d'onde.

Nous allons maintenant confronter ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement et nous commencerons par adopter les valeurs proposées par SLATER pour le numéro atomique apparent ; à savoir, dans le cas du néon :

$$z_2^* = 5,85$$

Dans ces conditions, les différentes approximations s'écrivent en utilisant les relations (44), (45) et (46)

Fonction d'onde du type I :

$$\alpha_1 = 0,1378 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \alpha_2 = 0,1384 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Fonction d'onde du type II :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0,1378 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 & \alpha_2 &= 0,143769 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \alpha_3 &= 0,143774 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 & \alpha_4 &= 0,143874 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Fonction d'onde du type III :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0,1378 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 & \alpha_2 &= 0,143769 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \alpha_3 &= 0,143923 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

La valeur expérimentale de la polarisabilité est $0,3926 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ et l'on peut constater que la valeur calculée s'en écarte beaucoup. La convergence très rapide des approximations successives nous laisse peu d'espoir d'atteindre cette valeur expérimentale et il faut encore imputer cet écart à l'approximation de SLATER et, plus spécialement, au numéro atomique effectif. Nous voyons en effet, que le fait d'avoir considéré seulement huit électrons au lieu de dix n'est pas critiquable, de sorte que nous allons adapter la valeur du numéro atomique effectif z_2^* pour obtenir exactement la valeur expérimentale de la polarisabilité du néon. Au lieu de 5,85, on trouve alors

$$z_2^* = 4,55$$

en partant des relations (44), (45) et (46). Cette valeur est en effet tout à fait comparable à celle proposée par MOELWYN-HUGHES (21), $z_2^* = 4,774$.

Nous attribuerons donc aux ions de structure électronique identique à celle du néon, des nombres atomiques effectifs déduits de la valeur 4,55 du néon et nous prendrons :

$$z_2^* (\text{Mg}^{++}) = 6,55 \quad z_2^* (\text{Na}^+) = 5,55 \quad z_2^* (\text{F}^-) = 3,55 \quad z_2^* (\text{O}^{--}) = 2,55$$

On peut faire le calcul des polarisabilités de ces ions par les relations (44), (45) et (46) en utilisant les nouvelles valeurs du numéro atomique effectif (30).

Fonction d'onde du type I :

	Mg^{++}	Na^+	F^-	O^{--}
α_1	$0,0904 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0,17636 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$1,0754 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$4,1315 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
α_2	$0,0908 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0,17713 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$1,0801 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$4,1494 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

	Mg^{++}	Na^+	F^-	Cl^-
α_3	$2.0904 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17636 \cdot 10^{-24}$	$1.0754 \cdot 10^{-24}$	$4.1313 \cdot 10^{-24}$
α_2	$0.09148 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17746 \cdot 10^{-24}$	$1.06017 \cdot 10^{-24}$	$3.9822 \cdot 10^{-24}$
α_3'	$0.091483 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17747 \cdot 10^{-24}$	$1.06021 \cdot 10^{-24}$	$3.9824 \cdot 10^{-24}$
α_4	$0.091566 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17759 \cdot 10^{-24}$	$1.0609 \cdot 10^{-24}$	$3.985 \cdot 10^{-24}$

Fonction d'onde du type III

	Mg^{++}	Na^+	F^-	Cl^-
α_1	$0.0904 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17636 \cdot 10^{-24}$	$1.0754 \cdot 10^{-24}$	$4.1313 \cdot 10^{-24}$
α_2'	$0.09148 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17746 \cdot 10^{-24}$	$1.06017 \cdot 10^{-24}$	$3.9822 \cdot 10^{-24}$
α_3'	$0.09156 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$0.17766 \cdot 10^{-24}$	$1.0613 \cdot 10^{-24}$	$3.9850 \cdot 10^{-24}$

Sur ces valeurs, nous retenons la dernière ligne du tableau (III) et nous attribuons les valeurs numériques aux coefficients de la fonction d'onde.

Mg^{++}	$\alpha_1 = 0.0915 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
Na^+	$\alpha_2 = 0.1775 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
F^-	$\alpha_3 = 1.061 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
Cl^-	$\alpha_4 = 3.985 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

C'est en effet la fonction d'onde du type III qui conduit aux calculs les plus simples et qui approche le plus la valeur expérimentale de la polarisabilité de Ne et l'on peut dire que c'est la polarisabilité du néon qui est la valeur correcte expérimentalement. Le gaz rare existe en effet à l'état libre et il n'y a pas d'interactions entre atomes comme dans le cas des ions qu'on ne peut pas facilement obtenir à l'état libre et qui présentent toujours des interactions à cause de leur charge électrique.

Nous verrons par la suite que le fait d'avoir considéré uniquement la couche électronique L doit être la meilleure solution car, sinon, les calculs sont beaucoup plus longs et conduisent en général à des résultats moins satisfaisants.

b) Couches K et L saturées - Problème à dix électrons.

Les fonctions d'onde de SLATER présentent l'inconvénient de ne pas être orthogonales dès que l'on envisage des électrons de deux couches différentes, et il est préférable de les orthogonaliser au début, en posant :

$$1s' = (1 - S^2)^{-1/2} (1s - S 2s) \quad , \quad S = \int 1s 2s d\tau$$

Cette façon de procéder ne modifie d'ailleurs pas le résultat car nous partons d'une base de fonctions d'onde bien déterminées, c'est le cas des fonctions d'onde données par SLATER (29), (43) et nous formons une nouvelle base en prenant une combinaison linéaire des fonctions de base de SLATER, ce qui ne modifie pas la valeur de l'énergie.

Nous représentons donc l'état fondamental de l'atome par la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{10!}} \int 1s' \alpha(1) 1s' \beta(2) 2s \alpha(3) 2s \beta(4) 2p_x \alpha(5) 2p_x \beta(6) 1p_y \alpha(7) 1p_y \beta(8) 2p_z \alpha(9) 2p_z \beta(10)$$

Le calcul de la polarisabilité à partir de cette fonction d'onde est fait en annexe (A. 66) et nous nous donnons ici que les éléments numériques correspondant dans chaque cas, la fonction d'onde utilisée pour l'état perturbé

$$\Psi = (A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{10} x_i) \Psi_0 \quad \alpha_1 = 0,1147 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\Psi = (A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{10} x_i + A_2 \sum_{i=1}^{10} x_i^3) \Psi_0 \quad \alpha_2 = 0,1268 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\Psi = (A_0 + A_1 \sum_{i=1}^{10} x_i + A_2 \sum_{i=1}^{10} x_i^3 + A_3 \sum_{i=1}^{10} x_i^5) \Psi_0 \quad \alpha_3 = 0,1293 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Les calculs numériques ont été effectués sur le réson et nous avons pris les valeurs données par SLATER pour le nombre atomique effectif des électrons K et L. Nous pouvons ainsi comparer les résultats obtenus dans le cas des dix électrons avec les résultats (18) où l'on ne considère que huit électrons car nous utilisons dans chaque cas, les mêmes valeurs de numéro atomique effectif.

Nous constatons ainsi que les trois premières approximations sont sensiblement plus faibles que la première approximation des résultats (18) ($\alpha_1 = 0,1147 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) mais par ailleurs, la convergence des approximations successives est plus lente de sorte que l'on peut espérer retrouver à peu près la même limite dans les deux cas. Nous abandonnerons cependant cette étude à cause de la complexité plus grande des calculs d'autant plus qu'il faut envisager un nombre plus important de paramètres que dans la méthode de l'atome à huit électrons.

c) Estimation de la contribution à la polarisabilité par les électrons de la couche interne.

La complexité des calculs à partir de la fonction d'onde antisymétrisée à 10 électrons, ainsi que son résultat peu satisfaisant, nous ont fait traiter ce problème comme nous venons à le faire en ne considérant uniquement les électrons de la couche périphérique.

100

		$\phi(x_0) = \sum_{i=0}^n \phi_i(x_0)$		$\phi(x_0) = \sum_{i=0}^n \phi_i(x_0)$	
1	ϕ_0	7.5824	7.5824		7.5824
	ϕ_1	0.00036	0.00036		0.000386
2	ϕ_0	8.5834	8.5834		8.5824
	ϕ_1	0.000221	0.000234		0.000235
3	ϕ_0	9.5854	9.5854		9.5824
	ϕ_1	0.000123	0.000150		0.000151
4	ϕ_0	10.5834	10.5834		10.5824
	ϕ_1	0.000095	0.000101		0.000101
5	ϕ_0	11.5834	11.5834		11.5824
	ϕ_1	0.000066	0.000070		0.000071

a) Atomes réduits à leur couche périphérique M .

La fonction d'onde représentant l'état fondamental s'écrit avec les notations habituelles :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6!}} \int 3s\alpha(1) 3s\beta(2) 3p_x\alpha(3) 3p_x\beta(4) 3p_y\alpha(5) 3p_y\beta(6) 3p_z\alpha(7) 3p_z\beta(8)$$

et nous rappelons les fonctions d'onde de chaque électron, telles qu'elles ont été proposées par SLATER :

$$\begin{aligned} 3s &= C_s r^2 e^{-\gamma_3 r} \\ 3p_x &= C_p r x e^{-\gamma_3 r} \\ 3p_y &= C_p r y e^{-\gamma_3 r} \\ 3p_z &= C_p r z e^{-\gamma_3 r} \end{aligned}$$

avec $\gamma_3 = z_3^*/3 a_0$

Nous n'utiliserons plus les fonctions d'onde du type I et II parce qu'elles donnent de moins satisfaisantes que celles du type III dans notre problème de perturbation. Nous utilisons alors assez rapidement les « valeurs des calculs » de Slater (A. 57) et que nous indiquons en rappelant dans chaque cas la fonction exacte utilisée :

$$\begin{aligned} \Psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i) \Psi_0 & \alpha_1 &= 17.869.53 \frac{a_0^3}{z^3} \\ \Psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3) \Psi_0 & \alpha_2 &= 17.987.53 \frac{a_0^3}{z^3} \\ \Psi &= (A_0 + A_1 \sum x_i + A_2 \sum x_i^3 + A_3 \sum x_i^5) \Psi_0 & \alpha_3 &= 17.987.53 \frac{a_0^3}{z^3} \end{aligned}$$

Nous retrouvons encore la première approximation déjà indiquée par J. BARRIOL (21) et l'on constate encore que la convergence est très rapide, ce qui confirme toujours un choix pas trop mauvais de la fonction d'onde représentant l'état perturbé. Pour confronter les résultats avec l'expérience, nous adoptons encore la valeur proposée par SLATER pour le numéro atomique effectif de l'argon, soit

$$z_3^* (A) = 6,75$$

et nous obtenons les trois premières approximations à partir des relations (17) :

$$\alpha_1 = 1,2751 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 ; \alpha_2 = 1,2839 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 ; \alpha_3 = 1,2842 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

La valeur expérimentale de la polarisabilité de l'argon est plus incertaine $\alpha = 1,6264 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ et nous modifions encore la valeur du numéro atomique effectif de l'argon de façon à retrouver la valeur expérimentale et nous obtenons

$$z_3^* = 5,36$$

Cette valeur est à nouveau tout à fait comparable à celle indiquée par HUGLEY et HUGHES (22) : $z_3^* = 5,795$. Elle est intermédiaire entre celle-ci et celle proposée par SLATER.

Il nous est alors possible de calculer les polarisabilités d'autres ions en modifiant leur numéro atomique effectif au profit de la valeur (18). Nous obtenons donc les valeurs suivantes :

$$z_3^* (Ca^{++}) = 8,36 ; z_3^* (K^+) = 7,36 ; z_3^* (Cl^-) = 5,36 ; z_3^* (S^{--}) = 4,36$$

et nous rassemblons dans un tableau (17) les approximations calculées pour les quatre ions examinés :

	Ca^{++}	K^+	Cl^-	S^{--}
$10^{24} \alpha_1 (\text{cm}^3)$	0,3141	0,0042	3,2271	7,3412
$10^{24} \alpha_2 (\text{cm}^3)$	0,3437	0,0070	3,2230	7,3586
$10^{24} \alpha_3 (\text{cm}^3)$	0,5450	0,9071	3,2229	7,3573

Nous comparerons ces résultats aux valeurs expérimentales et retenirons définitivement les valeurs de la constante λ de la relation (67).

b) Polarizabilité de l'argon comprenant 16 électrons sur les couches L et M.

Nous négligeons les deux électrons de la couche profonde K et prenons la fonction d'onde antisymétrisée à 14 électrons pour représenter l'état initial comme d'habitude. Pour pallier à la non orthogonalité des fonctions d'onde,

SLATER a proposé pour les électrons de la couche L et de la couche M, nous prenons une autre normalisation linéaire de fonctions d'onde. Nous l'avons fait dans le cas du néon. Pour des raisons de simplicité, dans ce paragraphe, la polarisabilité n'est pas affectée par ce changement de base. Il en serait différemment si l'on remplaçait les fonctions d'onde par SLATER par des fonctions d'onde ayant une forme mathématique différente. Nous conservons donc les fonctions d'onde proposées par SLATER pour la couche L, et nous modifions de la façon suivante, les fonctions d'onde des électrons de la couche M :

$$3 s' = (1 - S^2)^{-1/2} (3s - S 2s)$$

$$3 p'_x = (1 - X^2)^{-1/2} (3p_x - X 2p_x)$$

$$3 p'_y = (1 - Y^2)^{-1/2} (3p_y - Y 2p_y)$$

$$3 p'_z = (1 - Z^2)^{-1/2} (3p_z - Z 2p_z)$$

$$S = \int \psi_s \psi_s d\tau$$

$$X = \int \psi_x \psi_x d\tau$$

$$Y = \int \psi_y \psi_y d\tau$$

$$Z = \int \psi_z \psi_z d\tau$$

les fonctions d'onde (68) remplaçant celles des relations (64) et (65). Les 16 fonctions d'onde antisymétrisées pour construire la fonction d'onde à 16 électrons, que nous ne reproduisons pas ici à cause de son étendue. Les calculs plus détaillés sont faits en annexe (A.90) et nous ne donnons que deux premières approximations en rappelant la fonction d'onde de Slater utilisée ; nous avons fait les calculs dans le cas de l'argon en utilisant l'atome effectif les valeurs proposées par SLATER : $Z_{eff}^2 = 13,7$ et $\lambda = 0,5$ façon à établir une comparaison avec les résultats (64).

Nous obtenons ainsi :

$$\Psi = (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_i) \Psi_0 \quad \alpha'_1 = 0,7507 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\Psi = (A_0 + A_1 \sum_1^{16} x_i + A_2 \sum_1^{16} x_i^3) \Psi_0 \quad \alpha'_2 = 0,8992 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Il se produit ici le même phénomène que dans le cas du néon à 10 électrons : la première approximation (64) est plus importante que les deux premières approximations avec une fonction d'onde à 16 électrons, mais l'introduction de termes en x_i^3 dans la fonction d'onde joue davantage dans le cas des 16 électrons que dans le cas de l'argon réduit à sa seule couche M :

$$\text{Couche L, M : } \alpha'_2 - \alpha'_1 = (0,8992 - 0,7507) 10^{-24} = 0,1485 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\text{Couche M seule } \alpha'_2 - \alpha'_1 = (1,2339 - 1,2751) 10^{-24} = -0,0412 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

On peut donc encore espérer retrouver la même limite de convergence avec les deux méthodes, cependant, la deuxième méthode est abandonnée à cause des calculs plus compliqués dus au nombre de paramètres plus important, et cela sans gain sur l'approximation obtenue.

c) Estimation de la contribution à la polarisabilité par les électrons des couches internes

Nous reprenons dans le cas de l'argon, la méthode déjà employée pour calculer la polarisabilité du néon et d'ions ayant même structure électronique. Nous voyons ici que la contribution à la polarisabilité par les 16 électrons de la couche externe est assez faible par rapport à la contribution des huit électrons de la couche L, et nous avons pensé qu'il était intéressant de connaître la contribution à la polarisabilité par les électrons des couches internes, lorsque leur nombre est plus important que le nombre d'électrons de la couche périphérique.

Nous traitons donc les deux électrons de la couche K comme s'ils étaient seuls en utilisant la fonction d'onde (3 III) et donc les relations (37), puis les électrons de la couche L comme s'ils étaient seuls en utilisant les relations (32). Nous choisissons encore des valeurs adaptées à la polarisabilité du gaz rare (He ou Ne selon qu'il s'agit de la couche K ou de la couche L) de façon à forcer l'estimation en augmentant l'effet écran et nous nous souviendrons aussi que le nombre atomique effectif tient compte de l'effet d'écran de tous les électrons sur celui envisagé, de sorte que les résultats du tableau (71) ne représentent pas la seule contribution des électrons des couches internes, mais seulement une estimation forcée. Nous rappelons en même temps que la fonction d'onde utilisée, la valeur attribuée au numéro atomique effectif et nous voyons ainsi qu'il est bien légitime de traiter l'ion comme ne possédant que les électrons de la couche périphérique.

(71)

		$\Psi=(A_0+A_1\hat{r}_1)\Psi_0$	$\Psi=(A_0+A_1\hat{r}_1\hat{r}_2x_2^2)\Psi_0$	$\Psi=(A_0+A_1\hat{r}_1\hat{r}_2x_2^2+A_2\hat{r}_1\hat{r}_2x_2^3)\Psi_0$
$S=1$	α_K	15.5534	15.58	15.5825
	α_K	0.000020	0.000021	0.000022
	α_L	10.5031	10.5512	10.5524
	α_L	0.13261	0.01336	0.01308
Cl^-	α_K	16.5534	16.58	16.5825
	α_K	0.000016	0.000017	0.000017
	α_L	11.5031	11.5512	11.5524
	α_L	0.009217	0.009458	0.009463
A	α_K	17.5534	17.58	17.5825
	α_K	0.000012	0.000013	0.000013
	α_L	12.5031	12.5512	12.5524
	α_L	0.006604	0.006785	0.006790
K^+	α_K	18.5534	18.58	18.5825
	α_K	0.000010	0.000011	0.000011
	α_L	13.5031	13.5512	13.5524
	α_L	0.006354	0.006693	0.006697
Ca^{++}	α_K	19.5534	19.58	19.5825
	α_K	0.000008	0.000009	0.000009
	α_L	14.5031	14.5512	14.5524
	α_L	0.005648	0.005756	0.005759

no	cat	date	jour	q	litre	litre	litre
1	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22	22	22
23	23	23	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27	27	27
28	28	28	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34	34	34
35	35	35	35	35	35	35	35
36	36	36	36	36	36	36	36
37	37	37	37	37	37	37	37
38	38	38	38	38	38	38	38
39	39	39	39	39	39	39	39
40	40	40	40	40	40	40	40
41	41	41	41	41	41	41	41
42	42	42	42	42	42	42	42
43	43	43	43	43	43	43	43
44	44	44	44	44	44	44	44
45	45	45	45	45	45	45	45
46	46	46	46	46	46	46	46
47	47	47	47	47	47	47	47
48	48	48	48	48	48	48	48
49	49	49	49	49	49	49	49
50	50	50	50	50	50	50	50
51	51	51	51	51	51	51	51
52	52	52	52	52	52	52	52
53	53	53	53	53	53	53	53
54	54	54	54	54	54	54	54
55	55	55	55	55	55	55	55
56	56	56	56	56	56	56	56
57	57	57	57	57	57	57	57
58	58	58	58	58	58	58	58
59	59	59	59	59	59	59	59
60	60	60	60	60	60	60	60
61	61	61	61	61	61	61	61
62	62	62	62	62	62	62	62
63	63	63	63	63	63	63	63
64	64	64	64	64	64	64	64
65	65	65	65	65	65	65	65
66	66	66	66	66	66	66	66
67	67	67	67	67	67	67	67
68	68	68	68	68	68	68	68
69	69	69	69	69	69	69	69
70	70	70	70	70	70	70	70
71	71	71	71	71	71	71	71
72	72	72	72	72	72	72	72
73	73	73	73	73	73	73	73
74	74	74	74	74	74	74	74
75	75	75	75	75	75	75	75
76	76	76	76	76	76	76	76
77	77	77	77	77	77	77	77
78	78	78	78	78	78	78	78
79	79	79	79	79	79	79	79
80	80	80	80	80	80	80	80
81	81	81	81	81	81	81	81
82	82	82	82	82	82	82	82
83	83	83	83	83	83	83	83
84	84	84	84	84	84	84	84
85	85	85	85	85	85	85	85
86	86	86	86	86	86	86	86
87	87	87	87	87	87	87	87
88	88	88	88	88	88	88	88
89	89	89	89	89	89	89	89
90	90	90	90	90	90	90	90
91	91	91	91	91	91	91	91
92	92	92	92	92	92	92	92
93	93	93	93	93	93	93	93
94	94	94	94	94	94	94	94
95	95	95	95	95	95	95	95
96	96	96	96	96	96	96	96
97	97	97	97	97	97	97	97
98	98	98	98	98	98	98	98
99	99	99	99	99	99	99	99
100	100	100	100	100	100	100	100

Nos valeurs avec π^*
adapté au ga 7 rare

$$y_1(0.1) + y_2(0.1) = 3.16$$

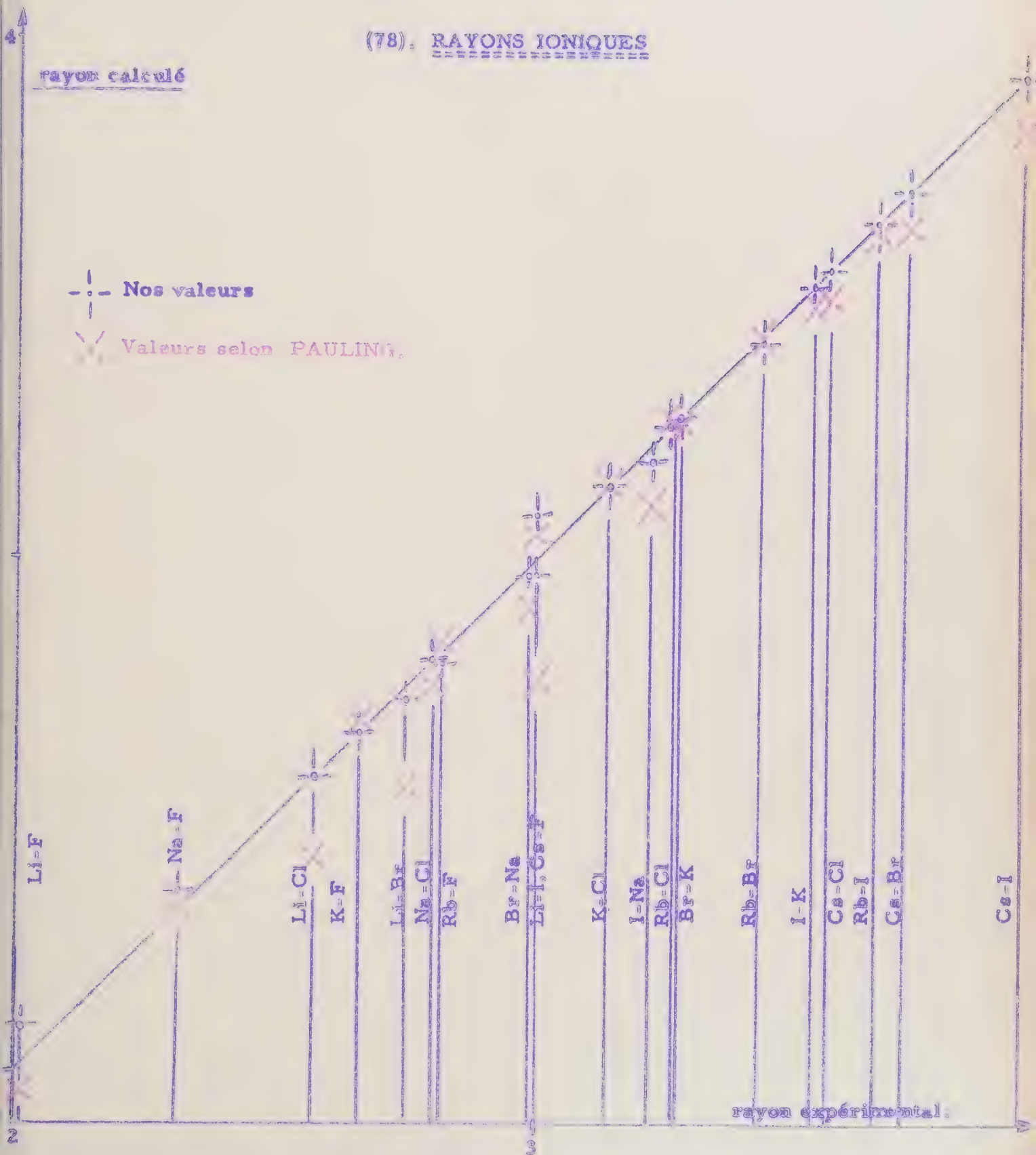
pas seulement aux atomes et aux ions ionisables, mais peut s'appliquer
au calcul des polarisabilités des molécules, la méthode ayant déjà été éprouvée
dans certains cas particuliers par J. BARRIOL et J. RECNIER ⁽²⁾ ⁽⁴⁾ La
méthode peut encore se transposer au cas où l'ion n'est plus libre, mais inséré
dans un réseau cristallin, et l'on peut alors calculer la variation de la polaris
bilité lorsque le réseau cristallin change.

(78). RAYONS IONIQUES

rayon calculé

--- Nos valeurs

× Valeurs selon PAULING



BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.V. ANATASOFF - Phys. Rev. 1930 , 36 , 1232
- 2 J. BARRIOL - "Les Moments dipolaires" - Gauthier-Villars, PARIS 1957
- 3 J. BARRIOL, J. REGNIER - J. Physique Rad. 1954 , 15 , 528
- 4 - J. BARRIOL, J. REGNIER - C.R. Acad. Sc., 1953 , 237 , 307
- 5 - J. BARRIOL, J. REGNIER - J. Physique Rad. 1954 , 15 , 528
- 6 K. BOCKASTER - Phys. Rev. 1956 , 102 , 729
- 7 M. BORN, W. HEISENBERG - Zeits Phys. 1924 , 23 , 388
- 8 - BUCKINGHAM R.A. - Proc. Roy. Soc., London 1937 , A 160 , 94
- 9 C. CUTHILLER, D. M. CHAPULETSON - Proc. Roy. Soc., London 1937 , A 160 , 94
- 10 A. DALCASSINO, T. LANTS - Proc. Roy. Soc., London 1937 , A 241 , 1221
- 11 P. S. EPSTEIN - Phys. Rev. 1926 , 28 , 695
- 12 GREEN, MULDER, LEWIS, WOLL - Phys. Rev. 1954 , 93 , 757
- 13 K. FAJANS, G. JOOS - Zeits Phys. 1924 , 23 , 1
- 14 H. R. HASSE - Proc. Cambridge Phil. Soc. 1930 , 26 , 542
- 15 H. R. HASSE - Proc. Cambridge Phil. Soc. 1931 , 27 , 66
- 16 K. F. HERZFELD, K. L. WOLF - An der Physik , 1925 , 76 , 71 et 567
- 17 HEYDWEILER - Phys. Z. 1925 , 26 , 526
- 18 E. A. HYLLERAAS - Z. Phys. 1929 , 54 , 347
- 19 J. G. KIRKWOOD - Phys. Z , 1932 , 33 , 57
- 20 J. K. KNIPP - Phys. Rev. 1939 , 55 , 1244
- 21 H. LOWDEN - Phys. Rev. 1930 , 32 , 123
- 22 J. E. MAYER, M. G. MAYER - Phys. Rev. 1933 , 43 , 605
- 23 E. A. MACH, F. H. HUGHES - Physical Chemistry, Macgraw-Hill, New York, Paris 1957
- 24 N. F. MOTT, R. F. GURNEY - Philosophical Transactions of the Royal Society, London 1948
- 25 L. PAULING - Proc. Roy. Soc. 1927 , A 114 , 181
- 26 J. C. SLATER, J. G. KIRKWOOD - Phys. Rev. 1931 , 37 , 682

$$K_a^b(P(x)/x) = \int_a^b e^{\alpha x} P(x) dx = \left[e^{\alpha x} (P(x)/\alpha + \dots + (-1)^{n+1} P(x)/\alpha^{n+1}) \right]_a^b \quad A.2$$

$$d^0 \bullet \quad K_0^{\infty}(x^n/x) = (-1)^{n+1} n! / \alpha^{n+1} \quad \text{avec } \alpha < 0 \quad A.3$$

$$I_{pq} = \int \sin^p x \cos^q x \, dx = \frac{\sin^{p+1} x \cos^{q-1} x}{p+q} + \frac{q-1}{p+q} I_{p,q-2} \quad A.3$$

$$\text{avec } I_{0,0} = x ; I_{1,0} = \cos x$$

$$I_{2p,0} \Big|_0^{2\pi} = 2\pi \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2p-1)}{2^p p!} \quad I_{2p+1,0} \Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$I_{2p,0} \Big|_0^{2\pi} = \pi \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2p-1)}{2^p p!} \quad I_{2p+1,0} \Big|_0^{\pi} = \frac{2 \cdot 2^p p!}{(2p+1)(2p-1) \dots 5 \cdot 3 \cdot 1} \quad A.4$$

$$I_{2p+1,0} \Big|_0^{\pi} \cdot I_{2p,0} \Big|_0^{2\pi} = \frac{2\pi}{3\pi+1} \quad A.5$$

$$I_{2p,2q} \Big|_0^{2\pi} = \frac{(2q-1)(2q-3) \dots 5 \cdot 3 \cdot 1}{2^q (p+q)(p+q-1) \dots (p+1)} I_{2p} \Big|_0^{2\pi} \quad I_{2p,2q+1} \Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$I_{2p+1,2q} \Big|_0^{2\pi} = 0 \quad I_{2p+1,2q+1} \Big|_0^{2\pi} = 0 \quad A.6$$

$$I_{2p,2q} \Big|_0^{\pi} = \frac{(2q-1)(2q-3) \dots 5 \cdot 3 \cdot 1}{2^q (p+q)(p+q-1) \dots (p+1)} I_{2p} \Big|_0^{\pi} \quad I_{2p,2q+1} \Big|_0^{\pi} = 0$$

$$I_{2p+1,2q} \Big|_0^{\pi} = \frac{(2q-1)(2q-3) \dots 5 \cdot 3 \cdot 1}{(2p+2q+1)(2p+2q-1) \dots (2p+2)} I_{2p+1} \Big|_0^{\pi} \quad I_{2p+1,2q+1} \Big|_0^{\pi} = 0 \quad A.7$$

APPROXIMATION DE SLATER

calcul des coefficients d'écran

$$1s = C_{1s} e^{-\gamma r}$$

$$2s = C_{2s} e^{-\gamma r}$$

$$2p = C_{2p} e^{-\gamma r}$$

$$2p = C_{2p} e^{-\gamma r}$$

$$3s = C_{3s} e^{-\gamma r}$$

$$3p = C_{3p} e^{-\gamma r}$$

$$3p = C_{3p} e^{-\gamma r}$$

$$3p = C_{3p} e^{-\gamma r}$$

$$3p = C_{3p} e^{-\gamma r}$$

Atome	Z	γ_{1s}	γ_{2s}	γ_{2p}
H	1	1,70		
He	2	2,70		
Li	3	2,70		
Be	4	2,70		
B	5	2,70	1,65	
C	6	2,70	2,65	
N	7	2,70	3,65	
O	8	2,70	4,65	
F	9	2,70	5,65	
Ne	10	2,70	6,65	
Na	11	2,70	6,65	1,65
Mg	12	2,70	6,65	2,65
Al	13	2,70	6,65	3,65
Si	14	2,70	6,65	4,65
P	15	2,70	6,65	5,65
S	16	2,70	6,65	6,65
Cl	17	2,70	6,65	7,65
Ar	18	2,70	6,65	8,65

Suivant les notations A. 8 et au moyen des intégrales A. 2, A. 4, A. 5, A. 6, A. nous obtenons immédiatement:

INTEGRALES DE LA COUCHE K

$$(x^{2p} 1s, 1s) = C_{1s}^2 \int x^{2p} e^{-2\gamma_1 r} dx dy dz = C_{1s}^2 K_{\bullet}^{\bullet\bullet} (x^{2p+2} / -2\gamma_1) I_{2p+1,0} \Big|_0^{\pi} I_{2p,0} \Big|_0^{2\pi}$$

$$(x^{2p} 1s, 1s) = \frac{(2p+2)!}{(2\gamma_1)^{2p+2} 2(2p+1)}$$

A. 10

INTEGRALES DE LA COUCHE L

$$(x^{2p} 2s, 2s) = C_{2s}^2 \int x^{2p} r^2 e^{-2\gamma_2 r} dx dy dz = C_{2s}^2 K_{\bullet}^{\bullet\bullet} (r^{2p+4} / -2\gamma_2) I_{2p+1,\bullet} \Big|_0^{\pi} I_{2p,\bullet} \Big|_0^{2\pi}$$

$$(x^{2p} 2p_x, 2p_x) = C_{2p}^2 \int x^{2p+2} e^{-2\gamma_2 r} dx dy dz = C_{2p}^2 K_{\bullet}^{\bullet\bullet} (r^{2p+4} / 2\gamma_2) I_{2p+3} \Big|_0^{\pi} I_{2p+2} \Big|_0^{2\pi}$$

$$(x^{2p} 2p_y, 2p_y) = C_{2p}^2 \int x^{2p} y^2 e^{-2\gamma_2 r} dx dy dz = C_{2p}^2 K_{\bullet}^{\bullet\bullet} (r^{2p+4} / 2\gamma_2) I_{2p+3} \Big|_0^{\pi} I_{2p,2} \Big|_0^{2\pi}$$

$$\begin{aligned} (x^{2p+1} 2s, 2p_x) &= C_{2s} C_{2p} \int x^{2p+2} r e^{-2\gamma_2 r} dx dy dz \\ &= C_{2s} C_{2p} K_{\bullet}^{\bullet\bullet} (r^{2p+5} / 2\gamma_2) I_{2p+3,0} \Big|_0^{\pi} I_{2p+2,\bullet} \Big|_0^{2\pi} \end{aligned}$$

D'où:

$$(x^{2p} 2s, 2s) = \frac{(2p+4)!}{4! (2p+1) (2\gamma_2)^{2p}}$$

$$(x^{2p} 2p_x, 2p_x) = \frac{3(2p+4)!}{4! (2p+3) (2\gamma_2)^{2p}}$$

$$(x^{2p} 2p_y, 2p_y) = (x^{2p} 2p_z, 2p_z) = \frac{3(2p+4)!}{4! (2p+1) (2p+3) (2\gamma_2)^{2p}}$$

$$(x^{2p+1} 2s, 2p_x) = \frac{\sqrt{3} (2p+5)!}{4! (2p+3) (2\gamma_2)^{2p+1}}$$

A. 11

INTEGRALES DE LA COUCHE M

$$\begin{aligned}
 (x^{2p+1} 3s, 3s) &= C_{3s} C_{3s} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3s} C_{3s} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3s} C_{3s} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3s, 3p_x) &= C_{3s} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3s} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3s, 3p_y) &= C_{3s} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3s} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3s, 3p_z) &= C_{3s} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3s} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3p_x, 3p_x) &= C_{3p} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3p} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3p_y, 3p_y) &= C_{3p} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3p} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 3p_z, 3p_z) &= C_{3p} C_{3p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{3p} C_{3p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}}
 \end{aligned}$$

INTEGRALES DE MELANGE

Couche K - L

$$\begin{aligned}
 (x^{2p+1} 1s, 2s) &= C_{1s} C_{2s} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{1s} C_{2s} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 1s, 2p_x) &= C_{1s} C_{2p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{1s} C_{2p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 1s, 2p_y) &= C_{1s} C_{2p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{1s} C_{2p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}} \\
 (x^{2p+1} 1s, 2p_z) &= C_{1s} C_{2p} \int x^{2p+1} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)x} dx dy dz \\
 &= C_{1s} C_{2p} \frac{(2p+1)!}{2.5! (2p+3) (2\gamma_3)^{2p}}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{4\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{5/2}(2p+3)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+1)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}} \\ = \frac{4\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{5/2}(2p+4)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+3)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}}$$

couche K - M

$$(x^{2p}1s,3s) = C_{1s}C_{3s} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} x^{2p} e^{-\gamma_1 r_1 - \gamma_2 r_2} dx dy dz = C_{1s}C_{3s} K_{\text{ee}}^{(2p)}(r^{2p+4}/(-\gamma_1-\gamma_2)) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{7/2}(2p+5)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+3)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{7/2}(2p+5)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+3)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{7/2}(2p+5)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+3)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\gamma_1^{3/2}\gamma_2^{7/2}(2p+5)!}{\sqrt{5} \cdot (2p+3)(\gamma_1+\gamma_2)^{2p+4}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \dots$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = C_{0r} C_{1r} \int x^{2p+2} r^2 e^{-(\delta_2 + \delta_3)r} dr$$

$$= C_{0r} C_{1r} R^{(0)} (r^{2p+6} / -\delta_2 - \delta_3) I_0 = \left. \frac{1}{-\delta_2 - \delta_3} r^{2p+5} \right|_0^{2R}$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} x^{2p+2} r^2 e^{-(\delta_2 + \delta_3)r} dx dy dz$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} x^{2p+2} r^2 e^{-(\delta_2 + \delta_3)r} dx dy dz$$

$$\pi \cdot (x^{2p+1} 2e) = \frac{(2\delta_2)^{5/2} (2\delta_3)^{7/2} (2p+6)!}{3\sqrt{15} (2p+1) (\delta_2 + \delta_3)^{2p+6}}$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = \frac{(2\delta_2)^{5/2} (2\delta_3)^{7/2} (2p+6)!}{\sqrt{15} (2p+1) (\delta_2 + \delta_3)^{2p+6}}$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = \frac{(2\delta_2)^{5/2} (2\delta_3)^{7/2} (2p+6)!}{\sqrt{15} (2p+1) (2p+3) (\delta_2 + \delta_3)^{2p+6}}$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = \frac{(2\delta_2)^{5/2} (2\delta_3)^{7/2} (2p+6)!}{\sqrt{15} (2p+1) (\delta_2 + \delta_3)^{2p+6}}$$

$$(x^{2p+1} 2e, 3p_r) = \frac{(2\delta_2)^{5/2} (2\delta_3)^{7/2} (2p+6)!}{3\sqrt{15} (2p+3) (\delta_2 + \delta_3)^{2p+7}}$$

FORMES DIFFÉRENTIELLES

On a immédiatement: $\frac{\partial}{\partial x} x = x \frac{\partial}{\partial x} + 1$

Par récurrence, si $\frac{\partial}{\partial x} x^n = n x^{n-1}$

on a: $\frac{\partial}{\partial x} x^{n+1} = \frac{\partial}{\partial x} x x^n = x \frac{\partial}{\partial x} x^n + x^n \frac{\partial}{\partial x} x = n x^n + x^n = (n+1) x^n$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x^n \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} x^n \frac{\partial}{\partial x} + x^n \frac{\partial^2}{\partial x^2} = n x^{n-1} \frac{\partial}{\partial x} + x^n \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

3. Soient γ et δ des réels donnés (⁴): (avec les notations γ et $D = \frac{\partial}{\partial x}$)

Par récurrence, si $DX^n = X^n D + nX^{n-1}$

on a: $DX^{n+1} = D(XX^n) = (DX)X^n + X^n D = (X^n D + nX^{n-1})X^n + X^n D = X^{n+1} D + (n+1)X^n$

$$x_1^{n_1} \dots x_p^{n_p} \frac{\partial^k}{\partial x_1^{k_1} \dots \partial x_p^{k_p}} \left\{ x_1^{n_1} \dots x_p^{n_p} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + 2n_1 x_1^{n_1-1} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p} \frac{\partial}{\partial x_1} + n_1(n_1-1)x_1^{n_1-2} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p} \right.$$

+.....

$$\left. + x_1^{n_1} \dots x_p^{n_p} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + 2n_1 x_1^{n_1-1} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p} \frac{\partial}{\partial x_1} + n_1(n_1-1)x_1^{n_1-2} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p} \right\}$$

en utilisant pour chaque terme la relation (A.18). On peut alors grouper différemment les termes de l'expression ci-dessus: (Δ est le LAPLACIEN à p variables)

$$\prod_{i=1}^p x_i^{n_i} \Delta = \prod_{i=1}^p x_i^{n_i-1} \left[x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \dots + x_p \frac{\partial}{\partial x_p} \right] + \frac{k}{2} \prod_{i=1}^p x_i^{n_i-2} \left[n_1(n_1-1)x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_p^2 + n_1(n_1-1) \right]$$

et finalement:

A.22

$$\prod_{i=1}^p x_i^{n_i} \Delta = \prod_{i=1}^p x_i^{n_i-1} \left(\sum_{i=1}^p x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + \frac{k}{2} \prod_{i=1}^p x_i^{n_i-2} \left(\sum_{i=1}^p x_i^2 + n_1(n_1-1) \right)$$

Application: p=1: on fait n=n, n=0 pour q=1
on omet l'indice de x

$$x^n \Delta = x^{n-1} \left(x \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{k}{2} x^{n-2} (x^2 + n(n-1))$$

INTEGRAL DE TYPE $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^n} |\psi_n|^2 dx = \int_{\mathbb{R}^n} |\psi_0|^2 dx$

$$(X^n \Psi, D \Psi) = \frac{1}{2} (X^n D \Psi^2) = \frac{1}{2} (DX^n \Psi^2) - \frac{nx}{2} (X^{n-1} \Psi^2)$$

d'après A.20, et comme $(DX^n \Psi^2) = 0$ à cause des limites d'intégration.

$$(X^n \Psi, D \Psi) = 0$$

$$(X^n \Psi, D \Psi) = 0 \Rightarrow \int_{\mathbb{R}^n} |\Psi|^2 dx = 0$$

$$\int_{\mathbb{R}^n} |\Psi|^2 dx = 0 \Rightarrow \Psi = 0$$

EXEMPLE 2. Soit Ψ une fonction réelle continue et $\Psi(0) = 1$.

$$(X^n \Psi, D \Psi) = \frac{1}{2} (X^n D \Psi^2) = \frac{1}{2} (DX^n \Psi^2) - \frac{nx}{2} (X^{n-1} \Psi^2)$$

ADDITIONNELLEMENT

$$(X^n \Psi, D \Psi) = 0$$

$$-(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq m \neq n}}^2 x_r x_m x_n \psi_0 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) - \frac{3\gamma-2}{2} \sum_{i \neq n}^2 x_i x_n \quad A.30$$

$$(\sum_{r=1}^2 x_r \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) + \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) \cdot \sum_{r=1}^2 x_r x_1 + \sum_{i=1}^2 x_i^2 \quad A.31$$

$$(\sum_{r=1}^2 x_r^2 \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) + \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) \cdot \sum_{r=1}^2 x_r x_1 + \sum_{i=1}^2 x_i^2 \quad A.32$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_m \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) - \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_m x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i^2 x_m \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) + \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^2)$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_m \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) + \sum_{r=1}^2 x_r^2 x_m x_1 + 2 \sum_{i=1}^2 x_i^2 x_m + \sum_{i=1}^2 x_i^2 x_r x_1 \quad A.33$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r x_m \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) - \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r x_m x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i^2 x_m x_1 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi)$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r x_m x_n \psi x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \psi) - \sum_{r=1}^2 x_r x_m x_n x_1 + \sum_{i=1}^2 x_i^2 x_m x_n \quad A.34$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r \psi x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi) - \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i^2 x_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i x_1^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi^2)$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r \psi x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi) - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^2 x_r x_1 x_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 x_i^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \quad A.35$$

$$-(\sum_{r=1}^2 x_r^2 \psi x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi) - \frac{1}{2} (\sum_{r=1}^2 x_r^2 x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \psi^2) + \frac{1}{2} (\sum_{i=1}^2 x_i^2 x_1 x_2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 x_i^2 x_1^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \psi^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

Il y a 9 manières de ranger 9 lettres différentes
par groupes de 4, et il y a 31 manières de ranger 9
lettres différentes par 31 manières de ranger 9 lettres différentes
par 31 manières de ranger 9 lettres différentes

$$\left(\sum_{i=1}^2 \psi_i\right) \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i \left(\sum_{j=1}^2 \psi_j\right) = \sum_{i=1}^2 \psi_i^2$$

$$\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n \left(x_i \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\sum_{\substack{r=1, \dots, n \\ r \neq i}} \sum_{\substack{m=1, \dots, n \\ m \neq i}} \sum_{\substack{j=1, \dots, n \\ j \neq i}} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right)$$

$$\sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} + \sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2}$$

$$\left(\sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right)$$

$$\sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} + \frac{1}{2} \left(\sum_{r \neq i} \sum_{m \neq i} \sum_{j \neq i} x_r x_m x_j \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_j^2} \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right)$$

en effet : $\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2}$

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right)$$

$$\left(\frac{z}{\Gamma_1 \Gamma_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{z}{\Gamma_1 \Gamma_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{2}{x_1} + \frac{2}{x_2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{2}{x_1} + \frac{2}{x_2} \right) = \frac{2}{x_1} + \frac{2}{x_2}$$

$$r_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1.06 \text{ \AA}} + \frac{1}{1.06 \text{ \AA}} \right) = 0.94 \text{ \AA}$$

[illegible]

$$= \left(\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \right) + \left(\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} dx \right) + \frac{2}{\sqrt{2\pi}}$$

$$= \frac{1}{r} \sum_{1 \leq j, k} r_{10,1+j} r_{x_k} + 2 \sum_{1 \leq j, k} r_{1+j, k} r_{x_k} + \sum_{1 \leq j} r_{1+j} r_{1+j}$$

OPÉRATEURS DE NORMATION ET INTÉGRALES D'ÉNERGIE

Fonctions d'ondes du type (3.1).

$$\int \psi^* \psi dx = \left[A_0 + \sum_{i=1}^n A_i x^{2i-1} \right] \psi + \left[A_0 + \sum_{j=1}^n A_j x^{2j-1} \right] \psi = \sum_{i,j=1}^n A_i A_j (x^{2i-1} \psi + x^{2j-1} \psi)$$

les intégrales du type $\int x^{2i-1} \psi^2 dx$ sont nulles pour les raisons de symétrie,

$$\int \psi^* \psi dx = A_0 \int \psi^2 dx + \sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi^2 dx$$

$$\int \psi^* \psi dx = \left[A_0 + \sum_{i=1}^n A_i x^{2i-1} \right] \psi + \left[A_0 + \sum_{j=1}^n A_j x^{2j-1} \right] \psi$$

$$\int \psi^* \psi dx = \sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi^2 dx$$

$$\int \psi^* \psi dx = \left[A_0 + \sum_{i=1}^n A_i x^{2i-1} \right] \psi + \left[A_0 + \sum_{j=1}^n A_j x^{2j-1} \right] \psi$$

$$= A_0 \left(\psi_0, H_0 \left[A_0 + \sum_{j=1}^n A_j x^{2j-1} \right] \psi_0 \right) + \sum_{i=1}^n A_i (x^{2i-1} \psi_0, H_0 \left[A_0 + \sum_{j=1}^n A_j x^{2j-1} \right] \psi_0)$$

$$= A_0^2 \int \psi_0^2 dx + \sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi_0^2 dx + \sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi_0^2 dx$$

$$\sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi_0^2 dx$$

en utilisant les relations (17), (21), (23), (25), (26), (27) ainsi que la relation (A.47):

$$\int \psi^* \psi dx = A_0^2 \int \psi_0^2 dx + \sum_{i,j=1}^n A_i A_j \int x^{2i-1} x^{2j-1} \psi_0^2 dx$$

Fonction d'onde du type (3.7).

$$\int \psi^* \psi dx = \left[A_0 + A_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 + A_2 \sum_{i=1}^n x_i^4 + A_3 \sum_{i=1}^n x_i^6 + A_4 \sum_{i \neq j \neq k} x_i^2 x_j^2 x_k^2 \right]^2 \psi_0^2$$

En développant le carré et en tenant compte de la condition (70), on obtient immédiatement la condition de convergence de (50).

$$\int \psi^2 dx = \int \psi^2 dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx$$

$$\int \psi^2 dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx$$

$$\int \psi^2 dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx = \sum_{p,q} \overline{a_p} a_q \int \overline{\psi_p} \psi_q dx$$

On obtient la condition de convergence en posant la valeur (4),

$$\int \psi^2 dx = \int \left(A_1 \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_2 \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_3 \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_4 \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p \right) dx$$

$$\int \psi^2 dx = \int \psi^2 dx = \int \psi^2 dx = \int \psi^2 dx$$

$$+ A_4 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_5 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p$$

$$+ A_6 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_7 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p$$

$$+ A_8 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_9 \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p$$

$$+ A_{10} \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_{11} \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p$$

$$+ A_{12} \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p + A_{13} \int \psi^2 dx \sum_{p=1}^{\infty} \overline{x_p} x_p$$

$$\begin{aligned}
& (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \\
& (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \\
& (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \\
& (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \\
& (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H (A_1 A_2) \int \sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H
\end{aligned}$$

En utilisant la relation (A. 22) dans chaque terme, la relation (1) et la relation de normalisation (A. 50), il vient :

$$\begin{aligned}
& \int \psi_H \psi_H = \left[A \left(\sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \sum_{k=1}^2 x_k \psi_H \sum_{l=1}^2 x_l \psi_H \right) \right] \psi_H \sum_{i=1}^2 \frac{A}{\psi_H} \psi_H \\
& = \left[A \left(\sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \sum_{k=1}^2 x_k \psi_H \sum_{l=1}^2 x_l \psi_H \right) \right] \psi_H \sum_{i=1}^2 \left[\psi_H - \frac{A}{\psi_H} \right] \psi_H \\
& = \left[A \left(\sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \sum_{k=1}^2 x_k \psi_H \sum_{l=1}^2 x_l \psi_H \right) \right] \psi_H \sum_{i=1}^2 \left[\psi_H - \frac{A}{\psi_H} \right] \psi_H \\
& = \left[A \left(\sum_{i=1}^2 x_i \psi_H \sum_{j=1}^2 x_j \psi_H \sum_{k=1}^2 x_k \psi_H \sum_{l=1}^2 x_l \psi_H \right) \right] \psi_H \sum_{i=1}^2 \left[\psi_H - \frac{A}{\psi_H} \right] \psi_H
\end{aligned}$$

Les relations (A. 21) à (A. 26) permettent alors de donner le résultat définitif

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\tau &= \int \left[\sum_{i=1}^N A_i \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right) \right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \end{aligned}$$

Fonction d'onde du type (3. III)

$$\int \psi^* \psi d\tau = \left[\sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \psi \left[\sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \psi$$

avec les notations (19) et la condition (20), on obtient immédiatement la condition de normation :

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_{p=1}^N A_p \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_p^2} \sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2}$$

de même on obtient immédiatement

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2}$$

$$\int \psi^* \psi d\tau = \left[\sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \psi \left[\sum_{i=1}^N A_i \sum_{j=1}^N \frac{x_j^2}{x_i^2} \right] \psi$$

En utilisant les relations (1), (A.23), et la relation de sommation (A.52)

$$\int \psi_n^* \psi_m dx = \left\{ \delta_{nm} - \sum_{j=1}^n \lambda_j \sum_{i=1}^n \left[(\psi_{i,j} - i) x_j^{2n} - \frac{\partial}{\partial x_j} \psi_{i,j} (\psi_{i,j} - i) \right] \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^n \lambda_i \sum_{j=1}^n \left[(\psi_{i,j} - i) x_j^{2n} - \frac{\partial}{\partial x_j} \psi_{i,j} (\psi_{i,j} - i) \right] \right\} \int \psi_n^* \psi_m dx$$

Avec la relation (A.26), on obtient en définitive :

$$\int \psi_n^* \psi_m dx = \sum_{j=1}^n \left[(\psi_{j,j} - i) x_j^{2n} - \frac{\partial}{\partial x_j} \psi_{j,j} (\psi_{j,j} - i) \right] \int \psi_n^* \psi_m dx$$

$$x_1 x_2 = x_3 = [x^2 - 2p_x] = 2\gamma$$

$$\overline{x_1 x_3} = \overline{x_2 x_4} = \overline{x_3 x_1} = \overline{x_4 x_2} = (x^2 - 2p_x)(x^2 - 2p_x) = 2\gamma^2$$

$$\overline{x_1 x_4} = \overline{x_2 x_3} = \overline{x_3 x_4} = \overline{x_4 x_1} = (x^2 - 2p_x)(x^2 - 2p_x) = 2\gamma^2$$

$$\overline{x_1 x_3^5} = \overline{x_2 x_4^5} = \overline{x_3 x_1^5} = \overline{x_4 x_2^5} = -(x^2 - 2p_x)(x^5 - 2s_2 p_x) = -22\gamma^2$$

$$\overline{x_1 x_3^3} = \overline{x_2 x_4^3} = \overline{x_3 x_1^3} = \overline{x_4 x_2^3} = \frac{21 \cdot 21 \cdot 3}{16} \gamma^2$$

$$\overline{x_1 x_3^5} = \overline{x_2 x_4^5} = \overline{x_3 x_1^5} = \overline{x_4 x_2^5} = -(x^3 - 2s_2 p_x)(x^5 - 2s_2 p_x) = -42\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i^2} = (1+9+1) \gamma^2 = 10\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i^4} = (1+9+1) \gamma^2 = 10\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i^6} = (1+9+1) \gamma^2 = 10\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i^8} = (1+9+1) \gamma^2 = 10\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^3} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^5} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^7} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^9} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^{11}} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i=1}^6 \overline{x_i x_j^{13}} = 2\gamma^2$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = \sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2} \cdot \overline{x_j^2} = 15 \gamma_2^{-2}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = \sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2} \cdot \overline{x_j^2} = 15 \gamma_2^{-2}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = \sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2} \cdot \overline{x_j^2} = 15 \gamma_2^{-2}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

$$\sum_{i,j=1}^5 \overline{x_i^2 x_j^2} = 2x_1^2(x_1^2 + 4x_3^2 + 8x_5^2) + 2x_3^2(x_3^2 + 8x_5^2) + 12(x_5^2)^2 = 2 \cdot 15 \cdot 15 \gamma_2^{-4}$$

Couche K-L, dix électrons.

Les notations sont celles données par les relations (29), (43), et en tenant compte de l'orthonormalisation (55)

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{1}{S} \left[\langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle + \dots + \langle \psi_{10} | \hat{H} | \psi_{10} \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{1-S^2} \left[(x^{2p+1} 1s 2p_x) - S(x^{2p+1} 1s 2p_x) (x 1s 2p_x) - S(x 1s 2p_x) (x^{2p+1} 1s 2p_x) \right]$$

Utilisant les relations A.72, A.59, et A.60:

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{2}{S^2} \left[(x^{2p} 1s 1s) + (x^{2p} 2s 2s) + (x^{2p} 2p_x 2p_x) + 2(x^{2p} 2p_y 2p_y) \right. \\ \left. - 2S(x^{2p} 1s 2s) - S^2(x^{2p} 2p_x 2p_x) - 2S^2(x^{2p} 2p_y 2p_y) \right]$$

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{2}{S^2} \left[(x^{2p+1} 1s 2p_x) (x 1s 2p_x) + (x^{2p+1} 2p_y 2p_y) (x 2p_y 2p_y) \right. \\ \left. - 2S(x^{2p+1} 1s 2p_x) (x 1s 2p_x) - 2S(x^{2p+1} 2p_y 2p_y) (x 2p_y 2p_y) \right]$$

Les calculs numériques ont été effectués à ce stade et il a été constaté que les résultats obtenus sont en accord avec ceux de l'approximation de STATION.

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{1}{S^2} \left[\sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle - S \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle S \right]$$

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{0.939822}{1-S^2} \left[\sum_{i=1}^{10} x_i x_i^3 \right] = \frac{0.700279}{1-S^2} \left[\sum_{i=1}^{10} x_i x_i^3 \right] = \frac{2.054226}{1-S^2}$$

$$\frac{1}{S} \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \frac{1}{S^2} \left[\sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle - S \sum_{i=1}^{10} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle S \right]$$

Couche L-M. seise electrons.

Les relations sont celles données par les relations (1), (60) et corrigées pour la Northampton (61):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \end{aligned}$$

Nous conservons les relations A.60, auxquelles nous ajoutons ici:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \\ & \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left(x_0^2 \frac{dx}{dx} \right) = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} = \frac{2p}{x_0} \end{aligned}$$

Couche K:

CALCUL des POLARISABILITES.

Fonction d'onde du type 3.I.

Pour calculer les trois premières approximations (15), (16), (17) du déterminant (14), on se sert des relations A.58.

d'où :

$$\alpha_1 = 0.3 / z^{*4}$$

$$\alpha_2 = 0.1818 / z^{*4}$$

$$\alpha_3 = 0.2670 / z^{*4}$$

Fonction d'onde du type 3.III.

Nous remplaçons dans le déterminant (26), les termes par leurs valeurs (A.57), la deuxième (27) et la troisième approximation donnent :

$$\alpha_1 = 3.5714 a_0^3 / z^{*4}$$

$$\alpha_2 = 3.6157 a_0^3 / z^{*4}$$

Couche L:

Fonction d'onde du type 3.I.

On obtient les deux premières approximations (15) et (16) en se servant de (14), à partir des relations (A.66) :

$$\alpha_1 = 0.3 / z^{*4}$$

$$\alpha_2 = 0.2312 / z^{*4}$$

Fonction d'onde du type 3.II.

Les termes a_{ij} du déterminant 22 se calculent sans difficulté à partir des relations A.61, A.62 et A.64 et l'on a :

$$a_{11} = -2; a_{22} = -8; a_{33} = -180 \gamma_2^{-4}; a_{44} = -\frac{10438}{3} \gamma_2^{-4}; a_{55} = -\frac{22769}{3} \gamma_2^{-4}$$

$$a_{12} = \frac{4}{3} \gamma_2^{-2}; a_{13} = \frac{231}{2} \gamma_2^{-4}; a_{14} = \frac{1063}{6} \gamma_2^{-4}; a_{15} = \frac{25.53}{6} \gamma_2^{-4}; a_{23} = -60 \gamma_2^{-2}$$

$$a_{24} = \frac{1}{3} \gamma_2^{-2}; a_{25} = 0; a_{34} = 0; a_{35} = 0; a_{45} = 0$$

d'où

$$\alpha_2 = \frac{10225,22 \cdot 3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

$$\alpha_3 = \frac{10225,57 \cdot 3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

$$\alpha_4 = \frac{10232,70 \cdot 3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

Fonction d'onde du type 3. III

Les termes du déterminant (26) sont remplacés par leurs valeurs A.62 et A.63, d'où la troisième approximation :

$$\alpha_3 = \frac{10235,19 \cdot 3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

A.67

Couche c K - L :

Fonction d'onde du type 3. III :

Nous portons les valeurs A.74 et A.76 dans le déterminant (26) pour obtenir les trois premières approximations :

$$\alpha_1 = 0,1142 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_2 = 0,1268 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_3 = 0,1280 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Couche M :

Fonction d'onde du type 3. III

Les trois premières approximations du déterminant (26) s'obtiennent sans difficulté à partir des relations A.68 et A.71 :

$$\alpha_1 = 17850,50 \cdot \frac{3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

$$\alpha_2 = 17953,74 \cdot \frac{3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

$$\alpha_3 = 17987,53 \cdot \frac{3}{9} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4$$

A.69

Couches L - M :

Fonction d'onde du type 3.III

Les relations A.80 et A.82 portées dans le déterminant (26) donnent :

$$\alpha_1 = 0,7507 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_2 = 0,8992 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Vu et approuvé :

NANCY, le 16 oct 1958

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

E. URION

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 17 oct 1958

Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université

G. MAYER

